

PAT-NO: JP02000205969A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000205969 A
TITLE: THERMOCOUPLE ELEMENT AND ITS MANUFACTURE
PUBN-DATE: July 28, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
KOBAYASHI, TATSUN/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
CANON INC N/A

APPL-NO: JP11007361
APPL-DATE: January 14, 1999

INT-CL (IPC): G01K007/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a thin, small, high-sensitivity thermocouple element being excellent in mechanical strength and capable of measuring temperatures in a microscopic region.

SOLUTION: This thermocouple element is manufactured using a method comprising: (b) forming an insulating layer 2 on a sample stage 1 (a); (c) applying onto a predetermined area of the insulating layer 2 a first conductor 3A and a second conductor 3B made from a different material from the first conductor 3A and making contact with the first conductor 3A at one end; (d) machining and removing through FIB the FIB machining area 4 of the unnecessary conductor portion of the thermocouple where a conductor 3 is formed; (e) connecting an external connecting conductor 5 to the ends of the first and second conductors which are not in contact with each other; and (f) further applying an insulating layer 6 or protective film thereon if necessary.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-205969

(P2000-205969A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 1 K 7/02

識別記号

F I
G 0 1 K 7/02

テーマコード(参考)

A 2 F 0 5 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-7361

(22) 出願日 平成11年1月14日 (1999.1.14)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小林 辰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

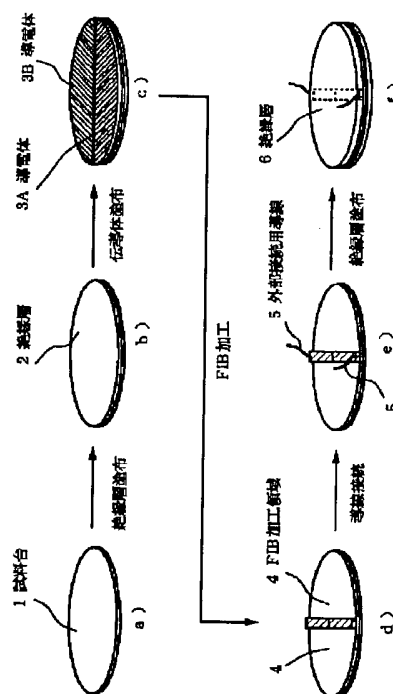
Fターム(参考) 2F056 KA03 KA11

(54) 【発明の名称】 熱電対素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度に優れ、微小領域の温度測定が可能な薄く小型の高感度な熱電対素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 試料台1 (図1 (a)) 上に絶縁層2を形成し (b)、該絶縁層2の所定領域に、第1の導電体3Aと、該第1の導電体3Aと異なる材料からなり且つ上記第1の導電体3Aと一端で接する第2の導電体3Bとを塗布し (c)、該導電体3を形成した熱電対素子の不必要な導電体部分のFIB加工領域4をFIBにより加工して削除し (d)、上記第1及び第2の導電体の互いに接していない端に外部接続用導線5を接続し (e)、その上に、必要ならば更に絶縁層6または保護膜を塗布する (f) 方法により、熱電対素子を製造する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 二種類の金属を接合させてなる熱電対素子において、前記二種類の金属を収束イオンビームを用いて微小に形成してなることを特徴とする熱電対素子。

【請求項2】 前記熱電対素子が分析装置の試料支持基板上または試料ホルダ内に設けられている請求項1記載の熱電対素子。

【請求項3】 二種類の金属を接合させてなる熱電対素子の製造方法において、前記二種類の金属を収束イオンビームを用いて加工して微小に形成することを特徴とする熱電対素子の製造方法。

【請求項4】 前記収束イオンビームを用いて切削加工によって微小に形成する請求項3記載の熱電対素子の製造方法。

【請求項5】 前記収束イオンビームを用いて金属デポジション加工によって微小に形成する請求項3記載の熱電対素子の製造方法。

【請求項6】 前記熱電対素子を分析装置の試料支持基板上または試料ホルダ内に形成する請求項3乃至5のいずれかの項に記載の熱電対素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱電対素子及びその製造方法に関し、特に分析機器内部の微小領域の温度を測定するために、ミクロンオーダーのサイズで試料上または試料ホルダ上に収束イオンビーム加工装置を用いて製造される微小領域温度測定用熱電対素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の分析分野では有機材料、無機材料または両者の複合体である電子デバイスなどの微小領域の分析を行なう機会が多くなってきている。これらの分析に際し、分析領域の温度制御、計測には價格的に安く、且つ扱いが容易なものとして、熱電対素子が多く使用されている。

【0003】従来の熱電対素子を原理的に図9に示す。図9において、熱電対素子は二種類の異なる材料からなる線状導電体a、bをそれぞれの一端の接合部cで接合して構成されているものであり、該接合部cに生じる起電力（ゼーベック効果）をそれぞれの+他端に位置する電極部の間に接続した電圧計dで測定することにより、該接合部c近傍の温度を測定し得るように構成されている。

【0004】なお、上記線状導電体a、bの各材質には、例えばロジウム（Rh）30%を含む白金（Pt）合金とロジウム6%を含む白金合金、ロジウム10%を含む白金合金と白金、の如く白金系金属同志の組合せや、ニッケル（Ni）・クロム（Cr）を主とした合金（クロメル）とニッケルを主とし、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、マンガン（Mn）を混合した合

金（アルメル）の如くニッケル系金属同志の組合せなどがあり、測定する温度範囲にそれぞれ適した組合せが予め設定されている。

【0005】従って、例えば発熱体自体の表面温度は、熱電対の接合部cをその表面に接しさせるか、または近接させることで測定することができる。また、雰囲気等の温度は該接合部cを測定所要位置近傍に配置することで測定することができる。かかる従来の熱電対素子では、その接合部cが電極に対して自在に携ませられるので扱いが容易であると共に價格的に安価なことから各方面に広く利用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、かかる構成からなる従来の熱電対素子では、例えば小型の試料ホルダ内の温度を測定するにはスペース的な面から確実な温度検知を行なうことに難点があるという問題があり、また線状導電体の接合部の接合強度が低下したり、該接合部が剥離し易いこととあいまって温度感知精度にバラツキが生ずることがあるという問題があり、これらの問題を解決する手段が必要とされていた。

【0007】本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、従来よりも機械的強度に優れ、微小領域の温度測定が可能な薄く小型の高感度な熱電対素子およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、二種類の金属を接合させてなる熱電対素子において、前記二種類の金属を収束イオンビームを用いて微小に形成してなることを特徴とする熱電対素子である。

【0009】また、本発明は、二種類の金属を接合させてなる熱電対素子の製造方法において、前記二種類の金属を収束イオンビームを用いて加工して微小に形成することを特徴とする熱電対素子の製造方法である。

【0010】前記収束イオンビームを用いて加工して微小に形成する方法として、切削加工および金属デポジション加工の少なくとも一つの方法によって加工するのが好ましい。前記熱電対素子を分析装置の試料支持基板上または試料ホルダ上に形成するのが好ましい。前記熱電対素子を分析装置の試料支持基板内または試料ホルダ内に形成するのが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱電対素子は、二種類の金属を接合させてなる熱電対素子において、前記二種類の金属を収束イオンビーム（focused ion beam、以下「FIB」と記す）を用いて微小に形成したものであり、微小な領域の温度を測定する熱電対素子であることを特徴とする。

【0012】図1は本発明の熱電対素子の製造方法の一

実施態様を示す工程図であり、FIB加工熱電対素子を金属製試料台上に形成したときの基本構成を工程と共に示す図である。図1の(a)は試料台を、(b)は絶縁体を塗布した状態を、(c)は二種類の異なる導電体を塗布した状態を、(d)はFIBにより不必要な導電体部分を加工削除し熱電対を形成した状態を、(e)は熱電対に外部接続用の導線を接続した状態を、(f)は更に絶縁体を塗布して熱電対を保護した状態を表している。

【0013】本発明は、機器装置内部における温度測定や試料表面の温度を測定する熱電対素子の製造方法であって、例えば図1に示す様に、試料台1(図1(a))上に絶縁層2を形成し(図1(b))、該絶縁層2の所定領域に、第1の導電体3Aと、該第1の導電体3Aと異なる材料からなり且つ上記第1の導電体3Aと一端で接する第2の導電体3Bとを塗布し(図1(c))、該導電体3を形成した熱電対素子の不必要な導電体部分のFIB加工領域4をFIBにより加工して削除し(図1(d))、上記第1及び第2の導電体の互いに接していない端に外部接続用導線5を接続し(図1(e))、その上に、必要ならば更に絶縁層6または保護膜を塗布する(図1(f))方法により、熱電対素子を製造することができる。

【0014】図2は本発明の熱電対素子の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。同図2に示す様に、本発明は、試料台1(図2(a))上に絶縁層2を形成し(図2(b))、該絶縁層2の所定領域に第1の導電体3Aを形成し(図2(c))、次に該第1の導電体3Aと異なる材料からなる第2の導電体3Bを、第1の導電体3Aと所要温度測定領域のみで接するようにFIBによる金属デポジション加工により形成し(図2(d))、更に不必要な導電体部分をFIBにより加工削除し、上記第1及び第2の導電体の互いに接していない端に外部接続用導線5を接続し(図2(e))、その上に、必要ならば更に絶縁層6または保護膜を塗布する(図2(f))方法により、熱電対素子を製造することができる。

【0015】上記したように、熱電対素子をFIB加工にて形成すると、従来の線状導電体接合に比して熱電対素子の小型化、接合部位置制御の向上が図れるとともに、FIBの良好な加工精度により温度感知精度のバラツキが抑制できる。例えば試料台などの試料支持基板の精密温度測定を行なうためには、該試料支持基板の絶縁体上に直接または該試料支持基板が導電体のときには絶縁層を塗布した後に2種類の異なる導電体を付着させるか、または一方の導電体を付着させ、もう一方の導電体をFIBによる金属デポジション加工によって付着させて2種類の異なる導電体を形成させ、更にFIBにて不必要な導電体部分を加工削除し、熱電対素子を加工すればよく、また回路基板上の狭小領域での温度を測定する

ためには該熱電対素子の温度感知部がその回路基板上の温度感知所要域に合致するように上記FIB加工操作を行なうことで該所要領域での温度測定を正確且つ容易に行なうことができる。また、熱電対素子が試料支持基板上または回路基板上に固定されているため、機械的強度の増大も期待できる。

【0016】そこで本発明では、例えば昇温脱離スペクトル測定装置の試料支持基板上に直接二種類の異なる導電体を成膜し、FIB加工を施し、更に外部接続用の導線を接着する方法、また金属製試料台に絶縁体を塗布した上に第一の金属をスパッタリングで形成し、不必要な部分をFIBによる加工削除で除き、更に第一の金属と温度測定領域で接するように第二の金属をFIBによる金属デポジション加工によって付着させ、二種類の異なる導電体をそれぞれ形成し、更に必要ならばFIBによる加工削除を施し、更に外部接続用の導線を接着する方法によってFIB加工熱電対素子を構成することができる。

【0017】本発明の上述した方法により、従来の熱電対素子よりも小型化された熱電対素子を、温度感知所要領域またはその近傍領域等の位置に設置し、該位置の温度を正確且つ容易に測定できるようになった。また、機械的強度が増し、破損しにくい熱電対素子を得ることができた。

【0018】本発明で熱電対素子を形成される試料支持基板はFIB加工装置に挿入できるものであればどんなものでもよく、特に限定されない。具体的には透過電子顕微鏡の試料支持に使用されるメッシュに絶縁体コートし、試料台としたもの、昇温脱離スペクトル測定装置の試料ホルダ等の微小領域の温度を正確に測定する必要があるホルダが挙げられる。

【0019】本発明で用いられる試料台上及び熱電対素子の保護用に塗布される絶縁層は、被塗布層に良好に密着すれば種類は問わず、例えば、熱硬化型のエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、例えば窒化アルミニウム等のセラミックス、または石英等が挙げられ、特に室温付近の低温温度範囲では熱硬化型のエポキシ樹脂が、硬化温度、塗布性、密着性の点から好ましく、高温では窒化アルミニウムが耐熱性の面から好ましい。また、絶縁層の被塗布層への密着をより良好にするためにカップリング剤を使用することも可能である。

【0020】本発明で用いられる熱電対を形成するための導電体の組合わせとしては、通常の熱電対に使用されるアルメル・クロメル熱電対、銅・コンスタンタン熱電対、鉄・コンスタンタン熱電対、白金・白金ロジウム熱電対、タングステン・モリブデン熱電対といった組合わせが挙げられるが、これらに限られるのではなくゼーベック効果を生じる組合わせであればよく、使用する温度、条件によって決定される。大きな熱起電力を必要とする系では、アルメル・クロメル熱電対または鉄・コン

スタンタン熱電対が、高温での測定を必要とする系では白金・白金ロジウム熱電対、アルメル・クロメル熱電対が、超高温での測定を必要とする系ではタングステン・モリブデン熱電対が使用される。また、高感度化を図るために、複数の熱電対を直列に接続した熱電堆の形態で使用する事も出来る。

【0021】上記した組合わせの導電体を、絶縁層上に固定する手段としては、エポキシ樹脂の塗布、接着剤の使用、スパッタリングなど既知の手段が挙げられ、各導電体に相応した手段が選択される。例えば図4に示す様に、製品として入手可能な熱電対を接合部分が残るように研磨処理を施し(図4(a))、この先端部分のみを切断し、試料台上に塗布したエポキシ樹脂中に埋め込む(図4(b))といった方法でも本発明の熱電対を形成することが可能である。上記したような方法で形成された熱電対は、更にFIBによって温度感知所要領域のみを残すように加工される。

【0022】本発明で使用される外部接続用の導線は良好な導電性を示すものでよく、銅線、銀線または金線を半田、銀ペースト、金ボンディングで接続される。

【0023】更に本発明の熱電対素子は、上記した絶縁層、例えば、熱硬化型のエポキシ樹脂、低温焼結型のセラミックス等を塗布され、上記した理由からその材質が選択される。また、絶縁層の被塗布層への密着をより良好にするためのカップリング剤の使用も可能である。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0025】実施例1

図3に示す方法で熱電対素子を製造した。セラミックス製試料台1(D=3mm、図3(a))の上面に接着剤7を塗布し(図3(b))、中央部分で5 μ mだけ重なり合うように箔厚2 μ mのロジウム10%を含む白金合金箔31と白金箔32をそれぞれ圧着した(図3(c))。試料台をFIB装置に挿入し、熱電対幅が5 μ mとなるように不要部分を加工除去した(図3(d))。次に、外部接続用導線5としてタングステンを圧着接続した(図3(e))。更に窒化アルミニウム61を膜厚500nmまでスパッタリングして熱電対を保護し(図3(f))、測温範囲5 \times 5 μ mの熱電対素子を得た。

【0026】外部接続用金線を電圧計に接続し、恒温に10分間置いてその表示値を測定したところ、市販品と殆ど異なる値が得られ、熱電対素子として使用できることがわかった。

【0027】実施例2

図4に示す方法で熱電対素子を製造した。市販のアルメル・クロメル熱電対素子を研磨器8にて厚さ20 μ mまで研磨した(図4(a))。

【0028】透過電子顕微鏡用のメッシュ(アルミ製) 50

に、硬化剤としてエポキシ樹脂を塗布し、エポキシ樹脂が未硬化のうちに研磨した熱電対を圧着・埋め込んだ(図4(b))。熱電対を更に厚さが10 μ mになるまで研磨加工した。メッシュをFIB装置に挿入し、熱電対素子の外周部分を接合部分が1 μ mになるように加工した(図4(c))。メッシュをFIB装置から取り出し、熱電対の両端に外部接続用導線5として銀線を銀ペーストで接着した(図4(d))。更にエポキシ樹脂を塗布し、熱電対を保護し(図4(e))、測温範囲1 \times 10 μ mの熱電対を得た。

【0029】実施例1と同様にして、熱電対の起電力を測定し、0 \sim 300 $^{\circ}$ C付近まで市販品と殆ど異なる値を示すことを確認した。

【0030】実施例3

図5に示す方法で熱電対素子を製造した。セラミックス製試料台1(D=3mm、図5(a))の上面半分に接着剤を塗布し(図5(a))、箔厚2 μ mのロジウム10%を含む白金合金箔33を接着した(図5(b))。試料台をFIB装置に挿入し、(PtCl₂)₂(CO)₃ガスを金属源としArガスをキャリアとして5 \times 10⁻⁵Paまで導入し、第二の導電体付着所望領域(図5(c))に60 $^{\circ}$ Cで30分間、FIB照射し、厚さ1.0 μ mの白金膜34を形成した。更に上述したロジウム10%を含む白金合金箔の不必要な部分(図5(d))をFIBによる加工削除で除去した。各導電体の端部に金線を金ボンディングにより接続して外部接続用導線5とした(図5(e))。更にスパッタで窒化アルミニウムを膜厚300nmまでスパッタリングし、熱電対保護膜とした(図5(f))。

【0031】外部接続用金線を電圧計に接続し、恒温に10分間置いてその表示値を測定したところ、市販品と殆ど異なる値が得られ、熱電対として使用できることがわかった。

【0032】実施例4

実施例1と同様にして、図6に示す様に、セラミックス製試料台(D=3mm)の上面に、箔厚2 μ mのロジウム10%を含む白金合金箔35と白金箔36をそれぞれ圧着した(図6(a))。なお図6(a)は熱電対部分の拡大図で試料台の大きさを表したのではない。

【0033】試料台をFIB装置に挿入し、交互に切れ込みが入るよう不必要な部分を加工削除し、熱電対とした(図6(b))。熱電対の両端に金線を金ボンディングで接続し外部接続用導線とした。

【0034】外部接続用金線を電圧計に接続し、恒温に10分間置いてその表示値を測定したところ、各温度において実施例1で得られた電圧の約4倍の電圧が測定され、熱電対素子の高感度化が達成できた。

【0035】実施例5

図7に示す方法で熱電対素子を製造した。試料台の透過電子顕微鏡用のメッシュ11(銅製、図7(a))の一

部に、接着剤12を塗布し(図7(b))、第二の導電体の箔厚 $2\mu\text{m}$ のロジウム10%を含む白金合金箔13を接着した(図7(c))。試料台をFIB装置に挿入し、不必要な箔部分を加工削除し(図7(d))、更に $(\text{PtCl}_2)_2(\text{CO})_3$ ガスを金属源としArガスをキャリアとして $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ まで導入し、第二の導電体付着所望領域に 60°C で30分間FIB照射し、厚さ $1.0\mu\text{m}$ の白金膜14を形成した(図7(e))。更に上述した接着剤の不必要な部分をメッシュの金属面が表れるまでFIBによる加工削除で除去した(図7(f))。各導電体の端部に金線16を金ボインディングにより接続して外部接続用導線とした(図7(g))。

【0036】メッシュをTEM用サンプルホルダに装着し、更に外部接続用金線をサンプルホルダの温度検出端子に接続し、TEM内に挿入した。恒温に10分間置いてその表示値を測定したところ、市販品と殆ど異なる値が得られ、熱電対素子として使用できることがわかった。

【0037】実施例6

図8に示す方法で熱電対素子を製造した。走査電子顕微鏡用の温度可変ホルダの試料台21(図8(a))の上部に、接着剤を塗布し、第一の導電体として箔厚 $2\mu\text{m}$ のロジウム10%を含む白金合金箔を接着した。試料台21をFIB装置に挿入し、不必要な箔部分を加工削除し、更に $(\text{PtCl}_2)_2(\text{CO})_3$ ガスを金属源としArガスをキャリアとして $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ まで導入し、第二の導電体付着所望領域に 60°C で30分間FIB照射し、厚さ $1.0\mu\text{m}$ の白金膜を形成した。

【0038】更に上述した接着剤の不必要な部分を試料台の金属面が表れるまでFIBによる加工削除で除去した。各導電体の端部に金線を金ボインディングにより接続し、外部接続用導線とした。試料台21を試料ホルダ22に装着し、上記外部接続用導線を試料ホルダの熱電対配線23に接続した。

【0039】サンプルホルダを、走査電子顕微鏡内に挿入し、ヒータ加熱を行い、その表示値を測定したところ、試料台の温度を測定できることがわかり、熱電対素子として使用できることがわかった。

【0040】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、従来のよりも機械的強度に優れ、微小領域の温度測定が可能

な、薄く小型の高感度な熱電対素子およびその製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱電対素子の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図2】本発明の熱電対素子の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【図3】本発明の熱電対素子の製造方法の一実施例を示す工程図である。

【図4】本発明の熱電対素子の製造方法の他の実施例を示す工程図である。

【図5】本発明の熱電対素子の製造方法の他の実施例を示す工程図である。

【図6】本発明の熱電対素子の製造方法の他の実施例を示す説明図である。

【図7】本発明の熱電対素子の製造方法の他の実施例を示す工程図である。

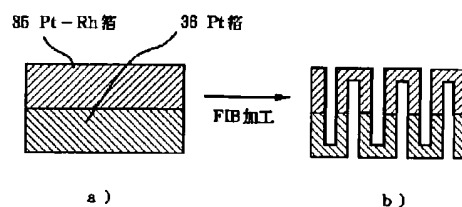
【図8】本発明の熱電対素子の製造方法の他の実施例を示す工程図である。

【図9】従来の熱電対素子を示す概略図である。

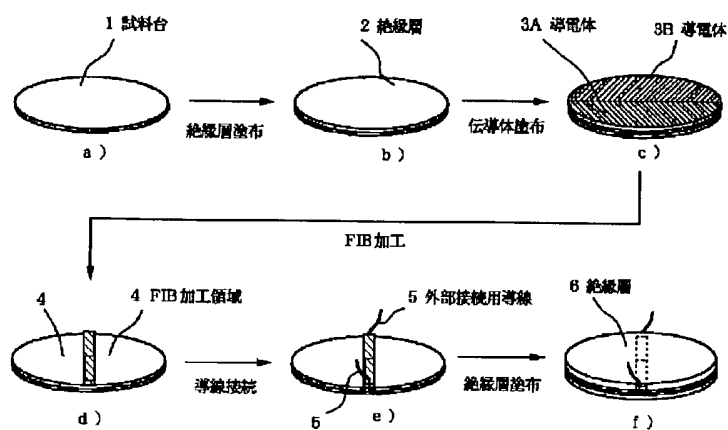
【符号の説明】

- 1 試料台
- 2 絶縁層
- 3 導電体
- 3A 第1の導電体
- 3B 第2の導電体
- 4、15 FIB加工領域
- 5 外部接続用導線
- 6 絶縁層
- 7、12 接着剤
- 8 研磨器
- 11 銅製メッシュ
- 13、31 Pt-Rh
- 14 白金膜
- 16 金線
- 32、34 Pt
- 33 Rh-Pt箔
- 35 Pt-Rh箔
- 36 Pt箔
- 61 窒化アルミニウム

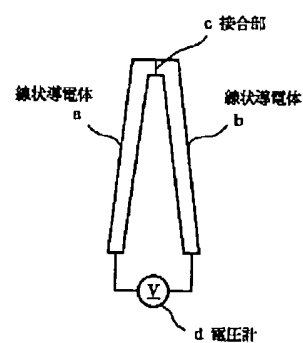
【図6】



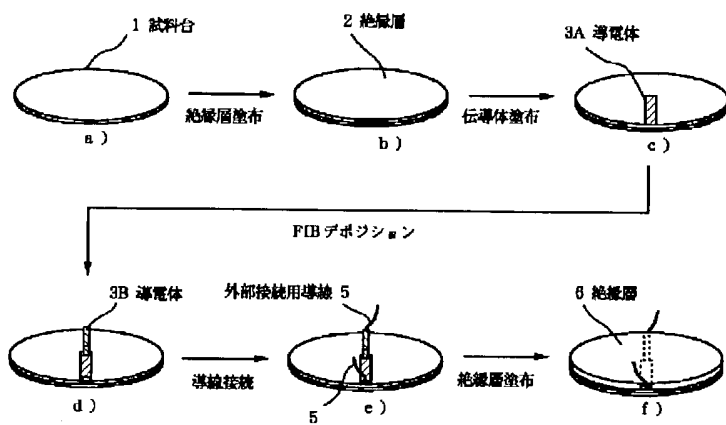
【図1】



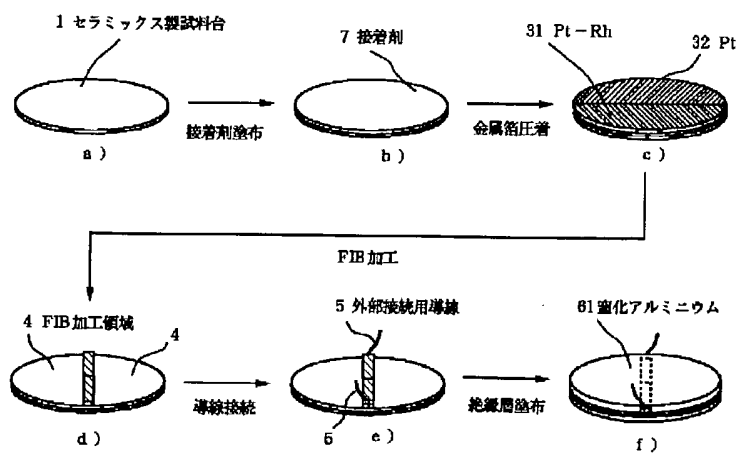
【図9】



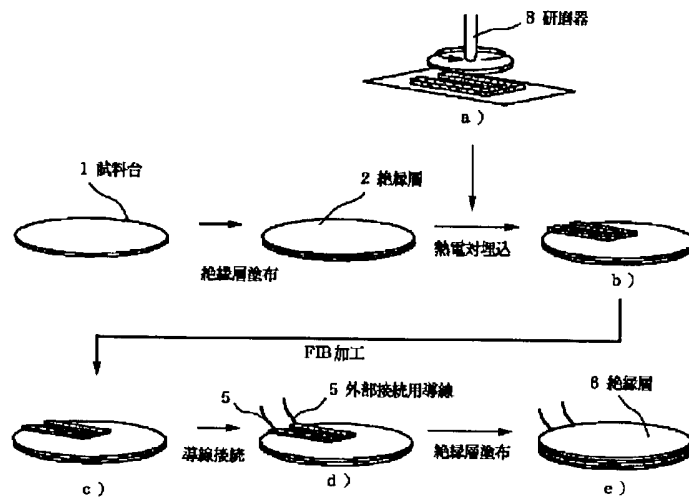
【図2】



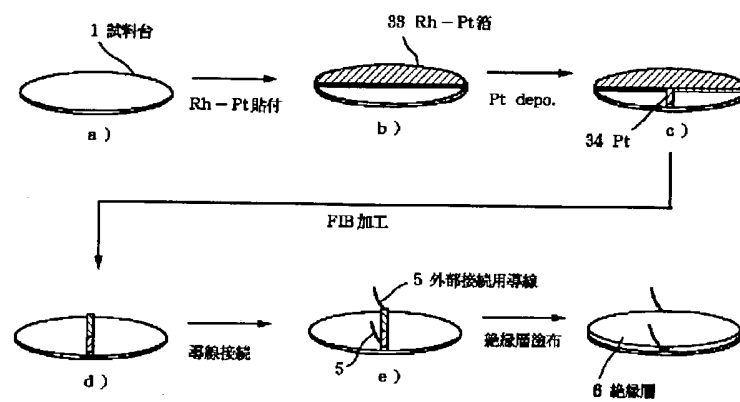
【図3】



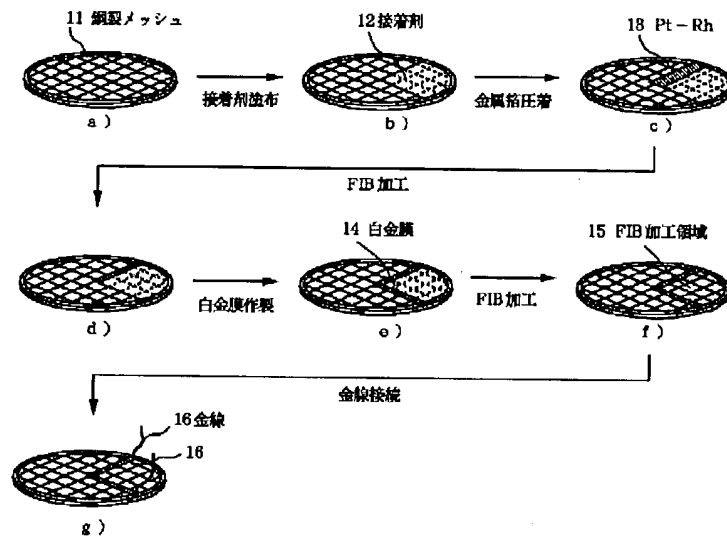
【図4】



【図5】



【図7】



【図8】

